

硅橡胶膜辐射接枝中酸效应的研究

I. 与丙烯酸共辐射接枝反应

卢晓红 哈鸿飞 吴海燕 吴季兰

(北京大学技术物理系, 北京)

摘要 本文以硅橡胶为基材深入研究了与丙烯酸共辐射接枝中的酸效应。结果表明, 甲醇-丙烯酸与硅橡胶共辐射接枝体系中酸效应在不同吸收剂量范围是不同的。<5 kGy 时酸有敏化作用, 在 5—13 kGy 范围酸有相反的效果。在所有剂量范围内单体浓度、剂量率等因素对辐射接枝反应的酸效应无明显影响。除吸收剂量外, 酸效应还与基材组成、单体与溶剂类型以及接枝方法等多种因素有关。

关键词: 硅橡胶, 丙烯酸, 共辐射接枝, 酸效应

引言

无机酸对聚烯烃类高分子材料的辐射接枝反应有敏化作用, 但对酸敏化辐射接枝的机理却有不同看法。Garnett 认为^[1,2]是氢原子的影响, Silverman 对这一看法表示怀疑, 认为酸并未进入高分子膜中^[3], 而 Pinkerton 等人^[4]认为, 随酸而引进体系的水减少了体系中氧的浓度, 从而敏化了接枝反应。作者在研究嵌段聚醚氨酯时, 曾发现对某些单体, 如 N-乙烯基吡咯烷酮, 只有在碱性介质中才能获得较好的敏化效果^[5,6]。

本文以硅橡胶为基材深入研究了丙烯酸辐射接枝中的酸效应。结果表明甲醇溶剂中丙烯酸与硅橡胶膜共辐射接枝中的酸效应在不同吸收剂量范围是不同的。<5 kGy 时酸有敏化作用, 在 5—13 kGy 范围内酸有相反的效果, 不同程度地抑制接枝反应。在所有剂量范围内, 剂量率、单体浓度等因素对接枝反应的酸效应没有明显影响。因此, 作者认为讨论辐射接枝中的酸效应只考虑溶剂辐解产物的影响是不够的, 它与基材的组成和结构、单体类型、吸收剂量以及接枝方法等多种因素有关。

实验部分

1. 基材与试剂

(1) 硅橡胶膜 美国 DOW CORNING 公司产品, 厚 0.55 mm。先用非碱性皂液加热洗涤以除去表面 Na_2CO_3 , 然后用 0.2% 皂液, 室温下用超声波振荡 5 min, 最后用蒸馏水振荡清洗三次, 真空干燥后贮于保干器中备用。

(2) 丙烯酸 化学纯(北京化工厂出品), 用前减压蒸馏纯化一次。

(3) 甲醇 分析纯(北京化工厂出品), 用前常压蒸馏, 收集 64—65℃馏分。

其他试剂未经纯化处理。

2. 辐照与接枝

(1) 样品是在本校 ^{60}Co γ 源($7.4 \times 10^{13}\text{Bq}$)装置中, 室温下辐照的。(2) 采用共辐射接枝法,

样品在硬质玻璃管内通高纯氮除氧后封管辐照。接枝率用重量法测定。(3)扫描电子显微镜(KYKY-AMRAY, 1000 B, 美国产品, 北京大学电镜实验室)观察接枝膜表面形态变化。

结果与讨论

1. 无机酸与二价铜离子对接枝与均聚反应的影响

Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 等金属离子是一类有效的自由基俘获剂^[7]。这类具有未充满 d 轨道的金属离子可以接受自由基的一个电子而使增殖链终止, 抑制了单体均聚反应, 从而提高接枝率。对于自由基机理的接枝共聚反应, Cu^{2+} 理应也有抑制接枝的作用。实际上, Cu^{2+} 优先与周围均聚增殖链自由基或溶剂自由基反应, 而对接枝膜表面和内部自由基作用的几率则很小。但当体系中 Cu^{2+} 浓度较高或较长时间辐照, Cu^{2+} 有更多机会扩散到膜表面和内部, 则接枝反应也将被有效抑制。Hoffman 等人实验证实了这一点^[8], 表明对不同单体, 只有在某一特定的浓度范围内, Cu^{2+} 才能有效地加速接枝反应, 过稀或过浓都是不利的。

对于甲醇-丙烯酸-硅橡胶辐射接枝体系, 本文得到的促进接枝反应最佳铜离子浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (见图 1 b)。

在该体系中有酸存在时情况就大不相同(见图 1 a)。

在有酸体系中, 要同时考虑酸对接枝与均聚反应的双重作用。 Cu^{2+} 浓度较低时不足以抑制单体的均聚反应, 接枝率由于体系中的均聚反应而受到抑制。这时酸的存在以促均聚反应为主, 接枝率比酸体系的还要低, 随 Cu^{2+} 浓度增加, 它抑制均聚作用也逐渐增加, 表现为接枝率不断升高。在 Cu^{2+} 浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 以后, 均聚反应被有效地抑制了, 酸促进接枝的作用才稳定地表现出来。

为了在酸性接枝液中也能得到较高的接枝率, 在下面的实验中 Cu^{2+} 离子浓度取 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 有酸体系中 H_2SO_4 浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。

2. 吸收剂量对接枝率的影响

在无酸的共辐射接枝体系中, 接枝率与吸收剂量的关系(见图 2a)与文献中常见的规律性相似, 即接枝率开始随吸收剂量而增加, 随后增加的速率趋缓。对丙烯酸这样很容易发生辐射聚合的单体, 剂量过高(以硅橡胶为基材, 超过 15 kGy)由于严重的均聚以及由于辐照时间增长, Cu^{2+} 离子逐渐扩散到膜内, 对接枝反应起抑制作用。因此, 接枝率还会明显下降。

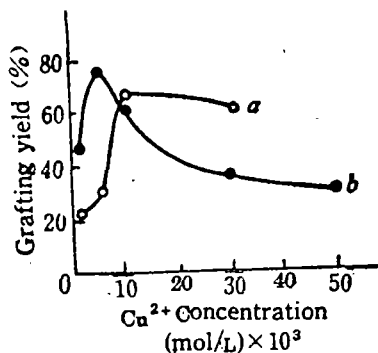


Fig 1. Grafting yield as a function of concentration of Cu^{2+} in grafting solution (a) system with acid (H_2SO_4 , $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$), (b) system without acid, AA: 20% (V/V) dose rate 2.4 kGy/h , total dose 4.8 kGy

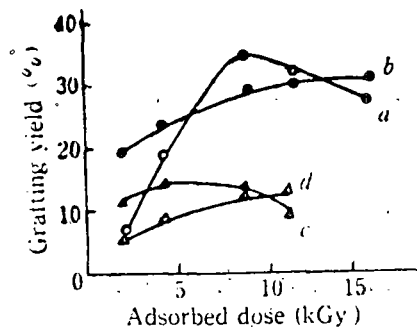
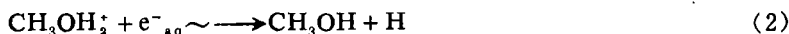


Fig 2. Grafting yield of 15% AA in methanol as a function of dose (a) with Cu^{2+} but no acid, (b) with Cu^{2+} ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) and acid ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$), (c) with acid but no Cu^{2+} , (d) neither Cu^{2+} nor acid

在有酸存在的共辐射接枝体系中, 接枝率与吸收剂量的关系与前者不同(见图 2 b), 酸对接枝率的影响在不同剂量范围表现不同。在吸收剂量小于 5 kGy 时, 酸主要表现为增进接枝的作用; 高剂量下接枝率反而比无酸时还低。

甲醇中加入 H_2SO_4 增加了 G_{H_2} 值^[9], 即增加了下述反应的机率



多余的氢原子复合, 增加了氢的产额。

在接枝体系中, H^+ 加入引发上述反应所产生的氢原子可以与基材发生抽氢反应(反应 3), 增加基材的活性点, 提高接枝率; 也可以与单体发生抽氢反应(反应 4), 增加单体均聚



($\text{MR} \cdot$ 中的 R 为溶剂自由基, 包括氢)

因此, 从效果上看, 酸的加入有增加接枝与均聚反应的双重作用。

对于这一特定体系, 当剂量较小(<5 kGy) 时由于体系均聚和接枝反应的程度皆很低, 加入 H^+ 因反应(4)增加的均聚作用可被体系中 Cu^{2+} 离子有效地抑制, 这时酸主要表现为促进接枝反应。随着剂量的增加(5—13 kGy), 均聚反应的机率也增加, 体系开始发粘。在较粘的接枝液中, 氢离子难以迁移至高分子膜表面, 更难扩散到基材内部, 而主要是在液相中与单体反应, 促进均聚而难以发挥促接枝反应的作用, 在总体效果上就表现为不同程度地抑制了接枝反应。

图 2 c 和 d 皆为体系无铜离子的实验结果。从 c 和 d 可以看出, 在较低剂量时, H_2SO_4 也可以增加接枝率, 与 Cu^{2+} 有相似的效果。

将体系中单体浓度从 15% 增加到 30%, 得到类似的结果(见图 3)。

综上所述, 在共辐射接枝反应中均聚现象是影响接枝率的重要因素, 而吸收剂量的大小决定均聚反应的程度。因此, 当讨论某基材-单体-溶剂共辐射接枝体系酸效应时, 应将吸收剂量因素考虑进去, 特别是那些比较容易发生辐射聚合的单体。

3. 剂量率对接枝率的影响

在一般共辐射接枝体系中, 通常接枝率随剂量率增加而下降, 本体系的实验结果也是如此(见图 4)。由于所选总剂量为 4.8 kGy, 根据图 2、3 的结果, 酸应表现为对接枝率有促进作用。

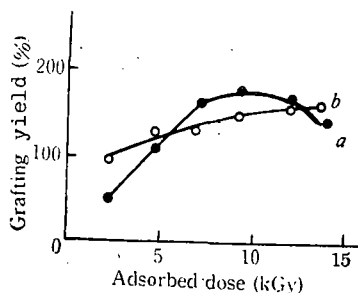


Fig 3. Grafting yield of 30% AA in methanol as a function of dose
(a) with acid, (b) without acid
both cases contain Cu^{2+}

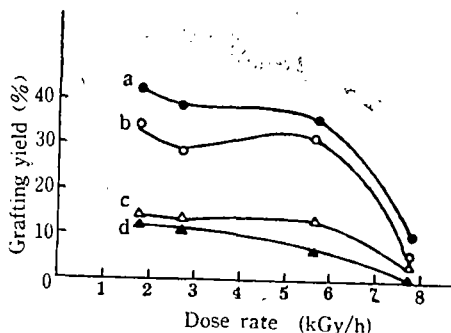


Fig 4. Grafting yield as a function of dose rate
(a) with Cu^{2+} and acid, (b) with Cu^{2+} but no acid, (c) with acid but no Cu^{2+} , (d) no Cu^{2+} and acid, AA: 15%, total dose 4.8 kGy

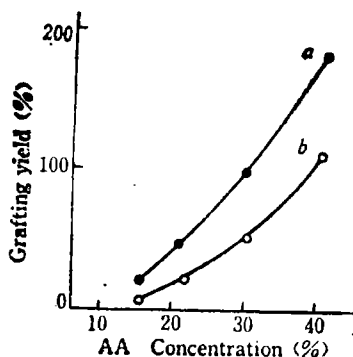


Fig 5. Grafting yield as a function of concentration of monomer (a) with Cu^{2+} and acid, (b) with Cu^{2+} but no acid, total dose 2.4 kGy

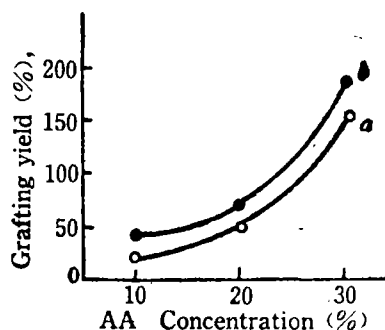


Fig 6. Grafting yield as a function of concentration of monomer. (a) with Cu^{2+} and acid, (b) with Cu^{2+} but no acid, total dose 9.6 kGy, dose rate 0.36 kGy/h

因此, 图4中有酸体系的接枝率总是高于无酸体系, 但随剂量率变化的总趋势与无酸体系是一致的。

从图4中c、d两曲线可以看出, 用 H^+ 代替 Cu^{2+} , 也有促进接枝反应的效果, 这与图2中的实验结果和讨论是一致的。

4. 单体浓度对接枝率的影响

体系中单体浓度的增加提高了基材辐解生成的自由基与单体分子反应的机率, 从而提高了接枝率。图5和图6给出这一结果。

图5中总剂量为 2.4 kGy (< 5 kGy), 酸有敏化作用; 图6中总剂量为 9.6 kGy (> 5 kGy), 酸有抑制作用。这与第二节中的实验结果与讨论是一致的。由于丙烯酸聚合反应的自加速作用^[10], 使它极易辐射聚合, 提高单体浓度尤其如此。在有 Cu^{2+} 的情况下, 当单体浓度接近 40% 时, 体系呈粘液状; 无 Cu^{2+} 离子, 单体浓度 15%—20%, 体系即发粘, 到 40%, 就呈凝胶状, 这时所得接枝率误差较大。

5. 接枝膜表面结构的扫描电镜观察

图7给出接枝膜表面扫描电镜观察图片。

有人认为体系中酸对单体接枝反应的敏化作用是酸促均聚, 使接枝在基材上的接枝链变长,

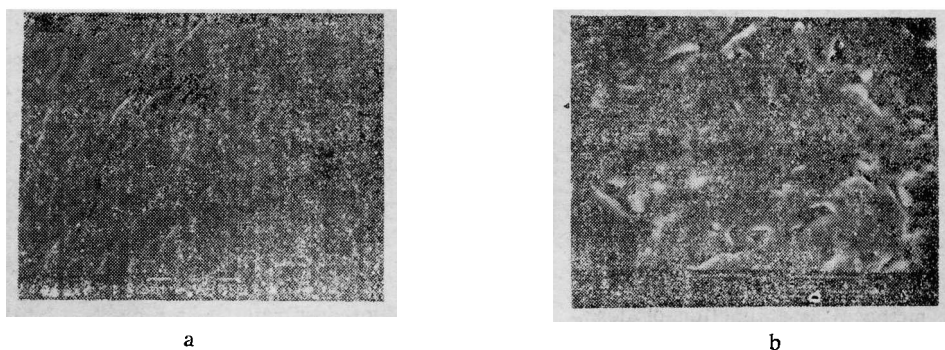


Fig 7. Scanning electron micrographs of radiation grafted films (a) without acid, grafting yield: 31.3% (b) with acid grafting yield: 27.9%

从而增加了接枝率^[3]。如果这个看法正确,膜表面就会更加粗糙。可是本文电镜照片对比结果表明这一现象并不明显。这可能是由于加入酸后同时增加了活性接枝点,使短链接枝的几率也增加了。总的结果应使接枝链分子量分布变宽,而这一结果在电镜照片上是难以看出的。

参 考 文 献

- [1] J. L. Garnett and S. V. Janhiewicz, *Radiat. Phys. Chem.*, 18 (3-4), 469 (1981).
- [2] C. H. Ang et al., *Radiat. Phys. Chem.*, 22 (3-5), 831 (1985).
- [3] W. J. Chappas and J. Silverman, *Radiat. Phys. Chem.*, 14, 847 (1979).
- [4] D. M. Pinkerton and R. H. Stacewicz, *J. Poly. Sci. Polymer Letter Ed.*, 14 287 (1976).
- [5] Ha Hongfei et al., *Radiat. Phys. Chem.*, 25 (4-6), 501 (1985).
- [6] 哈鸿飞, 吴季兰等, *高分子学报*, 3, 219 (1988).
- [7] W. Bengough and W. H. Fairservice, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1206 (1965).
- [8] B. D. Patner and A. S. Hoffman, *J. App. Polym. Sci.*, 18, 3183 (1974).
- [9] J. H. Barxandale et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4720 (1961).
- [10] A. Chapiro et al., *Eur. Polym. J.*, 13, 563 (1977).

(稿件收到日期: 1990年8月27日)

ACID EFFECT IN RADIATION GRAFTING OF SILICONE RUBBER I. SIMULTANEOUS IRRADIATION GRAFT OF ACRYLIC ACID

Lü Xiaohong, Ha Hongfei, Wu Haiyan and Wu Jilan

(Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing)

ABSTRACT Radiation-induced grafting is a potential method for modification of polymers, for example, highly hydrated polymeric surfaces may be biocompatible and thromboresistant. It is well known that addition of mineral acid to some grafting solution enhanced the radiation grafting yield of some polyolefins. But it turns out not to be the case in all conditions. Some monomers (such as N-VP) can be grafted onto some polymers (such as SPEU) only in basic medium. That means that the acid effect in grafting systems depends on many effects such as component of matrix, type of monomers and solvents, method of irradiation, absorbed dose and so on. In this work, the curves of grafting yield as a function of absorbed dose showed that there were about two regions of dose: lower than 5 kGy, the grafting yield of AA on silicone rubber was enhanced by acid; the other region, dose growing up to about 13 kGy, the opposite results were obtained. In acid enhancing region of dose the tendency of grafting yield as a function of dose rate and monomer concentration was not influenced by whether the acid existed. The mechanism was discussed as well.

KEYWORDS Silicone rubber, Acrylic acid, Acid effect, Simultaneous irradiation graft